BEITRAG

zur

Kenntnis der Diacidotetramminkobaltiake.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Robert Stünzi
aus Basel.

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. **A. Werner.**

BASEL
Buchdruckerei von Franz Wittmer
1901.

BEITRAG

zur

Kenntnis der Diacidotetramminkobaltiake.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Robert Stünzi
aus Basel.

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. **A. Werner.**

BASEL
Buchdruckerei von Franz Wittmer
1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0088

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Werner,

meinen herzlichsten Dank für die wissenschaftliche Anregung und den wertvollen Beistand, den er mir im Laufe der Arbeit zu Teil werden liess, auszusprechen.

Theoretischer Theil.

Verhalten der direct gebundenen Nitritgruppen in Metallammoniaken.

Doppelsalze, Ammoniakadditionsprodukte und Hydrate sind von A. Werner als Glieder ein und derselben Körperklasse erkannt worden. Nach ihm lassen sie sich sämtlich auf die Grundform (Me Z_m) X_n zurückführen. Dabei bedeutet Me irgend ein Metall, das Centrumsatom, um das sich eine Anzahl Reste, Moleküle oder Doppelmoleküle Z gelagert haben und mit demselben ein einheitliches, als Jon wirkendes Ganzes bilden; dagegen sind X in wässeriger Lösung abdissociirende, positive oder negative, einfache Jonen.

Die Werner'sche Theorie enthält nun nicht nur Angaben über die Art der Bindung der verschiedenen Reste resp. Moleküle, sondern auch eine, zwar ernst bekämpfte, aber von keiner Seite widerlegte Hypothese über die gegenseitige räumliche Lagerung von Metallatom, Säureresten und addierten Molekülen. Darnach bilden die Reste Z eine mehr oder weniger dichte Hülle um das Centrumsatom, stehen mit demselben in directer Bindung und liegen, wenn ihre Zahl 6 beträgt, in den Ecken eines Octaëders, sind es aber deren 4, in den Ecken eines, dem Centrumsatom umschriebenen und mit demselben in gleicher Ebene liegenden Vierecks.

Die als Jon wirkenden Reste X hingegen liegen ausserhalb dieser ersten Sphäre und nehmen in Bezug auf die coordinierten Reste keine bestimmte Stellung ein.

Der Salpetrigsäure-Rest kann in obiger Formel bald an Stelle von Z und bald an Stelle von X erscheinen und zeigt dementsprechend ein principiell verschiedenes Verhalten. Steht NO_2 an Stelle von X, so wirkt es als Jon, d. h. es dissociiert in wässeriger Lösung vom positiven Complex ab. Verbindungen dieser Art sind nichts anderes als Nitrite, die die gleichen doppelten Umsetzungen zeigen wie Alkali-Nitrite; NO_2 lässt sich durch jeden beliebigen Säurerest ersetzen. Die Analogie erstreckt sich aber nicht nur auf die chemischen Eigenschaften; auch deren physikalische Konstanten zeigen grosse Uebereinstimmung (Leitfähigkeit).

Ist nun aber die Gruppe NO_2 an Stelle von Z im Molekül enthalten, so zeigt sie ein gänzlich verschiedenes Verhalten. Einfaches Lösen in Wasser vermag sie nicht mehr vom positiven Komplex zu trennen; der im ersten Falle so leicht durchführbaren Jonenreactionen zeigt sie sich nicht mehr fähig. Sie steht mit dem Centrumsatom in viel festerer Bindung, ähnlich wie im Chlormethyl das Chlor am Kohlenstoff.

Die Verschiedenheit der Funktion der Nitritgruppen ist gewissermassen bedingt durch die ungleiche relative Entfernung vom Centrumsatom.

Im Laufe der sehr eingehenden Bearbeitung, welche die complexen Ammoniakverbindungen in der neueren Zeit erfahren haben, ist eine grosse Anzahl Verbindungen bekannt geworden, die den Salpetrigsäure-Rest in erster Sphäre enthalten. Ueber das Verhalten desselben gegenüber verschiedenen Reagentien liegen zahlreiche Beobachtungen vor, die in Nachfolgendem eine kurze Zusammenstellung erfahren mögen.

Kobalt liefert die grösste Zahl der hierher zu zählenden Beispiele, zu dem sich noch Chrom mit einigen wenigen Repräsentanten gesellt.

Nitritopentammin [1]) oder **Xanthosalze** sind nur in sehr geringer Anzahl bekannt geworden; demzufolge liegt auch das Beobachtungsmaterial innerhalb bescheidener Grenzen.

Die Salze entsprechen der allgemeinen Formel

$$\left(\mathrm{Me}\begin{matrix}\mathrm{A_5}\\ \mathrm{NO_2}\end{matrix}\right)\mathrm{X_2},$$

wo A Ammoniak bedeutet. Sie sind bekannt von Kobalt und Chrom. Beim Kobalt kennt man zwei Reihen derselben Formel

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{A_5}\\ \mathrm{NO_2}\end{matrix}\right)\mathrm{X_2},$$

die sich sowohl in physikalischer, wie in chemischer Beziehung scharf von einander unterscheiden [2]). Die ächten Nitritopentamminsalze sind gelb gefärbt, während die Isonitritopentamminsalze meist braunrot erscheinen. Die Salze dieser letztern braunen Reihe gehen beim Erwärmen für sich oder in wässeriger Lösung leicht in solche der normalen gelben Nitritopentamminreihe über; dagegen ist die umgekehrte Umwandlung niemals beobachtet worden. In den Isonitritopentamminsalzen lässt sich NO_2 beim Erwärmen mit Salzsäure leicht durch Chlor ersetzen, unter Uebergang in Chloropentamminsalze

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{A_5}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right)\mathrm{X_2}.$$

Die gleiche Reaction ist bei den ächten Nitritopentamminsalzen nur sehr schwer durchzuführen.

---

[1]) Bezüglich der hier angewandten Nomenclatur möge auf die von A. Werner in der Zeitschrift für anorganische Chemie gemachten Vorschläge verwiesen sein. Band XIV., pag. 21.

[2]) Zeitschrift für anorganische Chemie. Band V., pag. 169.

Diese letzteren stellen also offenbar die stabilere Modifikation vor.

Jörgensen erklärt sich das verschiedene Verhalten unter Zuhilfenahme der beiden tautomeren Formeln der salpetrigen Säure, indem er

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\cdot\mathrm{O}\cdot\mathrm{NO}\\ \mathrm{A_5}\end{matrix}\right)\mathrm{X_2}$$

für die labileren Isonitritopentamminsalze,

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\cdot\mathrm{NO_2}\\ \mathrm{A_5}\end{matrix}\right)\mathrm{X_2}$$

für die stabileren Nitritopentamminsalze annimmt. Auch lassen sich die von Werner und Miolatti ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen zur Stütze obiger Anschauung anführen, indem für die Nitritopentamminsalze ein niedrigerer Wert gefunden wurde als für die Isonitritopentamminsalze[1]). Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass eine teilweise Jonisation bei der Isonitritopentammin-reihe mit Co . O . N-Bindung, unter Uebergang in

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{H_2\,O}\\ \mathrm{A_5}\end{matrix}\right)\begin{matrix}\mathrm{NO_2}\\ \mathrm{X_2}\end{matrix}$$

leichter erfolgt, und diese Salze daher eine höhere Leitfälrigkeit ergeben müssen, als die Salze der Nitritopentamminreihe mit der stabileren Co . N-Bindung.

Die chemischen Eigenschaften und Leitfähigkeitswerte, die für die entsprechenden Chromsalze gefunden wurden, lassen dieselben als Isonitritopentamminchromsalze erscheinen.

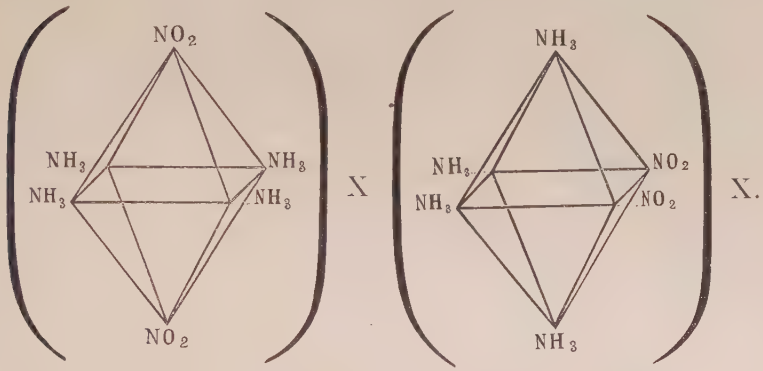
Behandelt man Nitritopentamminkobaltsulfat mit Ammoniak, so lässt sich nach Gibbs und Genth die NO_2 Gruppe durch Zwischenlagerung von NH_3 in die zweite Sphäre drängen, wobei sich Hexamminkobaltsulfat bildet[2]).

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{NO_2}\\ \mathrm{A_5}\end{matrix}\right)\mathrm{X_2}\xrightarrow{\mathrm{NH^3}}\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{NH_3}\\ \mathrm{A_5}\end{matrix}\right)\begin{matrix}\mathrm{NO_2}\\ \mathrm{X_2}\end{matrix}$$

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie. Band XIV., pag. 440.

[2]) Dammer, Handbuch. Band III., pag. 440.

Viel eingehender untersucht ist der Ersatz der NO_2 Gruppen bei den **Dinitritotetramminsalzen** des Kobalts, von denen die beiden raumisomeren Ammoniakreihen als typische Vertreter zuerst behandelt werden sollen. Nach Werner entsprechen sie den beiden Formeln



1 . 6 Dinitritotetramminsalze 1 . 2 Dinitritotetramminsalze

Beide Reihen bilden gelbe Salze, die sich in ihren Kristallformen scharf von einander unterscheiden. Aber auch die Unterschiede in der Reactionsfähigkeit der Nitritgruppen sind sehr deutlich. Während die 1 . 6 Dinitritotetramminkobaltsalze bei gemässigter Einwirkung saurer Agentien nur einen NO_2 Rest austreten lassen, werden bei den 1 . 2 Dinitritotetramminkobaltsalzen beide NO_2 zugleich ersetzt.

Wie aus obigen Formeln zu ersehen ist, enthalten die 1 . 6 Tetramminsalze die Salpetrigsäure-Reste in Diagonalstellung, d. h. in grösst möglicher Entfernung von einander, so dass irgend welcher Zusammenhang derselben nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Anders aber liegen die Verhältnisse bei den 1 . 2 Tetramminsalzen. Hier stehen die zwei NO_2 an der gleichen Kante des Octaëders, räumlich relativ sehr nahe, so dass die Möglichkeit einer gegenseitigen Beeinflussung vorhanden ist.

sei es, dass dadurch die Bindung mit dem Centrumsatom gelockert wird, oder aber, dass eine quasi intramolekulare Polymerisation stattfindet.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Dinitritotetramminsalze gegenüber Salzsäure. Jörgensen beobachtete, dass 1 . 6 Dinitritotetramminkobaltnitrat bei mässigem Erwärmen mit Salzsäure Chloronitritotetramminnitrat liefert, während das entsprechende 1 . 2 Dinitritotetramminsalz ebenso glatt in 1 . 6 Dichlorotetramminkobaltsalz übergeht

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{A_4}\end{matrix}\right)\mathrm{X_2}\ ^{1}).$$

Aehnlich verhält sich der 1 . 6 Dinitritotetramminrest in dem Salze

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{A_4}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)$$

Auch hier lässt sich durch mässige Einwirkung von Salzsäure nur ein NO_2 des positiven Komplexes durch Chlor ersetzen[2]). (Die Veränderungen des Tetranitritodiammin-restes werden später besprochen werden.)

Wird 1 . 6 Dinitritotetramminkobaltchlorid

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{A_4}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}$$

einer energischen und anhaltenden Behandlung mit Salzsäure unterworfen, so lässt sich auch das zweite NO_2 durch Chlor ersetzen, und es entsteht wie aus 1 . 2 Dinitrosalz 1 . 6 Dichlorotetramminkobaltchlorid.

Es ist auffallend, dass aus den Salzen beider raumisomeren Dinitrotetramminkobaltreihen nur die Glieder einer Dichlorotetramminkobaltreihe erhalten werden. Zur Erklärung dieses Umstandes muss man sich mit der Annahme einer intramolekularen Umlagerung behelfen.

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie V. 195. 196.

[2]) „ „ „ „ XIII. pag 183.

Das aus 1 . 2 Dinitrosalz zu erwartende 1 . 2 Dichlorosalz ist offenbar gar nicht beständig, sondern lagert sich im status nascendi in die 1 . 6 Modifikation um.

In vollständiger Analogie mit den bei den Ammoniak-Dinitrotetramminkobaltsalzen gemachten Beobachtungen stehen die Veränderungen, welche die Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{en_2}\\(\mathrm{NO_2})_2\end{matrix}\right)\mathrm{X}$$

bei der Einwirkung von Salzsäure erleiden.

1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_2\\\mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}\,^{1})$$

verwandelt sich beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure in Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrat

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{NO_2}\\\mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3},$$

das entsprechende 1 . 2 Dinitrosalz hingegen in 1 . 6 Dichlorodiäthylendiaminkobaltnitrat

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\\mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}.$$

Energische Einwirkung von Salzsäure auf das 1 . 6 Dinitritosalz liefert auch in diesem Falle den Körper, der an Stelle der beiden NO_2 zwei Cl enthält. Es wird also auch hier nur das Salz einer Dichlororeihe erhalten, und zwar das der Diagonalstellung entsprechende, was auf die Unbeständigkeit des isomeren 1 . 2 Dichlorosalzes in saurer Lösung zurückzuführen ist.

Das Verhalten des komplexen Salzes

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}1\,.\,\mathrm{NO_2}\\6\,.\,\mathrm{NO_2}\\\mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\(\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

entspricht vollkommen demjenigen des Ammoniaksalzes.

[1]) en = Aethylendiamin.

Lässt man auf das Salz

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}1\,.\,NO_2\\6\,.\,NO_2\\en_2\end{matrix}\right).\,NO_3$$

concentrierte Salpetersäure einwirken, so wird auch dann nur ein NO_2 durch den Nitrato-Rest ersetzt. Es entsteht Nitratonitritodiäthylendiaminkobaltnitrat

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}NO_3\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3.$$

1 . 2 und 1 . 6 Dinitrokobaltsalze der Ammoniak- und Aethylendiaminreihe zeigen gegenüber concentrierter Schwefelsäure keinen Unterschied [1]). Sie lösen sich darin mit tief violettroter Farbe und lassen sich aus dieser Lösung mit Salzsäure in Form der entsprechenden 1 . 6 Dichlorosalze ausfällen.

Die Sulfitonitritotetramminkobaltsalze lehnen sich an die 1 . 2 Dinitritosalze an. Sie bilden, mit concentrierter Salzsäure erwärmt, 1 . 6 Dichlorotetramminkobaltchlorid [2])

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}SO^3\\NO_2\\A_4\end{matrix}\right)\longrightarrow\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}C'_2\\A_4\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}.$$

Die Substitution von NO_2 durch NH_3 ist schon früher von anderer Seite einer eingehenden Betrachtung gewürdigt worden [3]), die der Vollständigkeit halber hier kurz rekapituliert sein möge.

Der Ersatz der NO_2 Gruppen durch NH_3 in den Dinitritosalzen ist eine einzelne Phase aus der Reaktion, die sich beim allmähligen Ersatz der NO_2 Gruppen der Tetranitritokobaltsalze durch Ammoniak abwickelt.

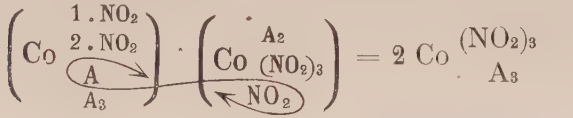
α) Als gelinde Einwirkung von NH_3 auf ein Tetranitritosalz kann das Erhitzen des Tetranitrito-

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie V. 165.
[2]) „ „ „ „ XVI. 384.
[3]) „ „ „ „ XV. 244.

diamminkobaltsauren 1 . 2 Dinitritotetramminkobalts

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{A_4}\end{matrix}\right)$$

in wässeriger Lösung angesehen werden. Es spaltet sich dabei nämlich in zwei Moleküle Trinitritotriamminkobalt



β) Ersatz von $2\,NO_2$ durch zwei NH_3 erfolgt beim Erhitzen von Tetranitritodiamminkobaltsaurem Kalium

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)\mathrm{K}$$

mit Ammoniak. Dabei entsteht 1 . 2 Dinitritotetramminkobaltsalz.

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{A_4}\end{matrix}\right)\mathrm{X}.$$

γ) Bei längerer Einwirkung von NH_3 auf Tetranitritodiamminkobaltsaures Ammonium entsteht Nitritopentamminkobaltnitrit

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{NO_2}\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_2}.$$

δ) und aus diesem endlich kann durch weitere Einwirkung von NH_3 in Gegenwart von Ammoniumsalzen Hexamminkobaltsalz erhalten werden.

Die unter α, β, γ und δ beschriebenen Reactionen sind die Glieder **einer** Kette; die Ausscheidung eines dieser Produkte erfolgt nur dann, wenn dasselbe unter den eben herrschenden Bedingungen nicht weiter verändert werden kann.

Aehnliche Reactionen sind auch bei der Einwirkung von Aethylendiamin auf

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_4\\A_2\end{matrix}\right)K$$

beobachtet worden; auffällig ist es zwar, dass mit NH_3 in der Hauptsache 1.2., mit Aethylendiamin aber 1.6 Salz erhalten wurde.

Auch ein Trinitritotriamminkobalt trat regelmässig auf

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_3\\A\\en\end{matrix}\right);$$

seine Bildung kann aber nicht nach dem unter α) gegebenen Schema formuliert werden, da man sonst die Entstehung eines Zwischenproduktes,

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_2\\A_2\\en\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_4\\A_2\end{matrix}\right)$$

annehmen müsste, das aber niemals isoliert werden konnte; ebenso wurde das darnach zu erwartende Trinitritotriamminkobalt der Ammoniakreihe niemals beobachtet. Einfacher gestaltet sich die Erklärung, wenn man annimmt, dass ein Molekül Aethylendiamin an Stelle eines NH_3 und einer NO_2 Gruppe tritt.

$$K\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_3\\NO_2\\A\\A\end{matrix}\right)+en=\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_3\\A\\en\end{matrix}\right)+K\,NO_2+NH_3.$$

Folgendes Schema möge die erste Annahme illustrieren:

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NO_2)_2\\A_2\end{matrix}\right)K+en=\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_2\\en\\A_2\end{matrix}\right)NO_2+K\,NO_2$$

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_2\\en\\A_2\end{matrix}\right)NO_2+K\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_4\\A_2\end{matrix}\right)$$

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_2\\en\\A_2\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_2\\A_2\end{matrix}\right)+K\,NO_2$$

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_2\\ en\\ A\\ A\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_3\\ A_2\\ NO_2\end{matrix}\right)=\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_3\\ A\\ en\end{matrix}\right)+\underbrace{\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_3\\ A_3\end{matrix}\right)}_{\text{(wurde nicht beobachtet)}}$$

In neuerer Zeit sind auch Nitritorhodanatotetramminkobaltsalze bekannt geworden, die aber, in Bezug auf den Ersatz der NO_2 Gruppen, wenig untersucht sind. Einzig wurde beobachtet, dass Nitritorhodanatotetramminkobaltchlorid mit Salzsäure in 1.6 Dichlorotetramminkobaltchlorid übergeht.

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}SCN\\ NO_2\\ A_4\end{matrix}\right)Cl \longrightarrow \left(\mathrm{Co}\begin{matrix}1.\,Cl\\ 6.\,Cl\\ A_4\end{matrix}\right)Cl$$

Auch **Trinitritotriamminkobalt** zeigt sich der Substitution der in ihm enthaltenen NO_2 Reste fähig. Es mögen aber erst einige Bemerkungen über die Konstitution der Triammine vorausgeschickt werden.

Man kennt zwei Körper der allgemeinen Formel

$$\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_3\\ A_3\end{matrix}.$$

Es sind dies neutrale Substanzen und Nichtelectrolyte. Der Werner'schen Theorie zufolge sind sämtliche NH_3 Moleküle und NO_2 Reste dem Co Atom coordiniert und stehen in directer Bindung mit demselben. Ihre räumlich verschiedene Anordnung ist die Ursache der Isomerie. Treten nun andere Reste an Stelle der NO_2 Gruppen, so müssen auch diese mit dem Centrumsatom in directer Bindung stehen. Jörgensen widerspricht dieser Annahme, indem er die zwei isomeren Formen, als durch Dimorphismus bedingt, auffasst.

Beide Verbindungen der oben angegebenen Formel liefern beim Behandeln mit Salzsäure wieder zwei isomere Chlorodinitritotriammine

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}Cl\\ (NO_2)_2\\ A_3\end{matrix}\right)\ ^{1}).$$

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie VIII, pag. 179. VII, pag. 310.

Der vollständige Ersatz der NO_2 Gruppen gelingt auf diesem Wege nicht.

Kocht man nämlich die beiden Verbindungen längere Zeit mit Salzsäure, so werden wohl alle drei NO_2 herausgedrängt, nur deren zweie aber durch Chlor ersetzt, während sich an Stelle des dritten ein Molekül Wasser drängt, welches das Cl in die zweite Sphäre schiebt. Der entstehende Körper ist das sog. Dichrosalz, ein Dichloroaquotriamminkobaltchlorid

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{A_3}\\ \mathrm{H_2O}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right)\ \mathrm{Cl}.$$

Der Umstand, dass aus den Trinitritotriamminen, wie aus den beiden Chlorodinitritotriamminen ein und dasselbe Dichloroaquotriamminkobaltchlorid entsteht, setzt eine intramolekulare Umlagerung voraus.[1])

Das Verhalten der Trinitritotriammine gegenüber Ammoniak[2]) möge hier nicht weiter berührt werden, weil auch die in diesem Fall zu beobachtenden Reactionen nur ein Teil jener Umsetzungen sind, die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Tetranitritodiamminkobaltsalze zu Tage treten; je nach den Bedingungen kann man zu Dinitritotetrammin-, Nitritopentammin- oder Hexamminkobaltsalzen gelangen.

Was die Auswechslung der Salpetrigsäure-Reste in den **Diamminen** anbetrifft, so sind es zwei Gesichtspunkte, die einer besonderen Erwähnung bedürfen. Erstens erfolgt dieselbe mit grösserer Leichtigkeit als in den bisher erwähnten Fällen, und zweitens ist immer ein paarweiser Austritt von NO_2 Gruppen zu konstatieren. Die erste Beobachtung dürfte wohl ihren Grund in der Häufung der Nitritgruppen haben, wodurch die Bindung von

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie VIII. pag. 183.

[2]) „ „ „ „ VII. „ 313; V. 158. 192.

Metallatom und Nitritresten teilweise gelockert wird, während der paarweise Austritt durch einen gegenseitigen Zusammenhang zweier NO_2 bedingt sein dürfte.

Bei der schon früher erwähnten Einwirkung von Salzsäure auf das Salz

$$\left(Co\begin{matrix}1.NO_2\\6.NO_2\\en_2\end{matrix}\right) . \left(Co\begin{matrix}A_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right)$$

ist die Veränderung des Tetranitritodiamminrestes unberücksichtigt geblieben. Das in erster Phase entstehende Produkt enthält ein Cl an Stelle eines NO_2 des 1.6 Dinitritotetramminrestes; im negativen Teile sind hingegen $2NO_2$ durch Cl ersetzt worden. Der sich bildende Körper ist

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right) . \left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\Cl_2\\A_2\end{matrix}\right) .$$

Ebenfalls 2 NO_2 lassen sich im Kaliumsalz

$$K\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\A_2\end{matrix}\right)$$

durch Chlor ersetzen. Seine gut gekühlte Lösung in gleichen Teilen Wasser und concentrierter Salzsäure giebt, mit einer Lösung von

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\A_4\end{matrix}\right) X$$

versetzt, einen Niederschlag des Salzes

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\A_4\end{matrix}\right) . \left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\Cl_2\\A_2\end{matrix}\right)$$

Versucht man in dem Körper

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right) \left(Co\begin{matrix}Cl_2\\(NO_2)_2\\A_2\end{matrix}\right)$$

noch weitere NO_2 Gruppen durch Cl zu ersetzen, so erfolgt ein vollständiger Zerfall des negativen Teiles. Es

bildet sich Kobaltchlorür, das mit dem widerstandsfähigeren Tetramminrest zu dem Doppelsalze

$$2\left\{\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\(\mathrm{NO_2})\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}\right\}.\mathrm{Co\,Cl_2}$$

zusammentritt.

Der Einwirkung von Salzsäure analog ist diejenige von Oxalsäure. Tetranitritodiamminkobaltikalium

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)\mathrm{K}$$

liefert, mit Oxalsäure erhitzt [1]), ein Gemisch der zwei Salze

$$\mathrm{Co}\begin{matrix}\diagup\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{C_2O_4}\\(\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)\\ \diagdown\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{C_2O_4}\\(\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)\end{matrix}\quad\text{und}\quad\mathrm{NH_4}.\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{C_2O_4}\\(\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)$$

Concentrierter Schwefelsäure gegenüber sind alle 4 NO_2 Gruppen in

$$\mathrm{K}\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ \mathrm{A_2}\end{matrix}\right)$$

unbeständig. Wird es nämlich in concentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei wahrscheinlich das bis jetzt noch nicht gefasste Tetraquodiamminkobaltsulfat entsteht, und diese Lösung mit concentrierter Salzsäure versetzt, so entsteht unter teilweisem Ersatz der Wassermoleküle durch Cl

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{A_2}\\(\mathrm{H_2O})_2\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right)\ \mathrm{H\ SO_4}.$$ [2])

Von Monamminen sind bis jetzt noch keine Vertreter aufgefunden worden, und die sechs negative Gruppen

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie XI. 435.

[2]) „ „ „ „ XV. 116.
„ „ „ „ XV. 166.

enthaltenden Doppelsalze sind noch zu wenig, in der sich auf diese Zusammenfassung beziehenden Hinsicht, untersucht worden.

Zum Schlusse seien noch komplexe Kobaltsalze erwähnt, in denen die salpetrige Säure in äusserst fester Bindung enthalten ist.

Durch salpetrige Säure lassen sich aus Imidooctammin-[1]) und Imidohexamminsalzen[2])

$NH: (Co\ (NH_3)_4)_2\ X_4$ und $NH: (Co\ (NH_3)_3)_2\ X_4$

Verbindungen darstellen, die auf je zwei Atome Kobalt ein HNO_2 enthalten, und die selbst durch längeres Kochen mit concentrierter Salpeter- oder Salzsäure keine salpetrige Säure abspalten.

Eine Erklärung dieses abnormen Verhaltens wird durch die Annahme einer intramolekularen Salzbildung, zwischen der coordinierten Säure und der Imidogruppe, gegeben.

---

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie XVI. 156.

[2]) „ „ „ „ XVI. 165.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Aethylendiamin auf Tetranitritodiamminokobaltikalium entstehen verschiedene Produkte, wobei der in sehr reichlicher Menge auftretende gelbe Niederschlag das Hauptprodukt der Reaction zu sein scheint, während die Bildung der anderen Körper nur sekundäre Vorgänge sind, wie zum Teil aus ihrer grossen Anzahl, und aus dem Auftreten in wechselnder und geringer Menge, geschlossen werden muss.

Dieser, bei dem Zusatz von Aethylendiamin zu der warmen Lösung von Tetranitritodiamminkobaltikalium, sich sofort ausscheidende Niederschlag konnte, seiner Unlöslichkeit wegen nicht gereinigt und kristallisiert werden. Wohl aber gelang es, das gleiche Produkt, durch Einwirkung von heissem Wasser auf das erste, mit Salzsäure erhaltene Substitutionsprodukt, zu regenerieren und so zu einem analysenreinen Präparat zu gelangen.

Die Analyse ergab das Verhältnis von

$$1\ Co : 1\ NH_3 : \begin{matrix} CH_2 — NH_2 \\ | \\ CH_2 — NH_2 \end{matrix} : 3\ NO_2$$

Der vorliegende Körper konnte nun mono- oder bimolekular sein. Im ersten Falle hätte obigem Verhältnis gemäss ein Trinitritotriammin von der Formel

$$\left(Co \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ NH_3 \\ en \end{matrix}\right)$$

vorliegen müssen. Bei Annahme eines bimolekularen Gebildes hat man das Verhältnis

$$2\ Co : 2\ NH_3 : 2 \begin{matrix} CH_2 - NH_2 \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{matrix} : 6\ NO_2 ,$$

und die demselben entsprechende Verbindung muss die Formel haben

$$\left(Co \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ en_2 \end{matrix}\right) \cdot \left(\begin{matrix} (NO_2)_4 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right).$$

Auch in diesem Falle sind wieder zwei verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Der positive Teil kann die zwei NO_2 Gruppen in 1 . 2 oder 1 . 6 Stellung enthalten.

Durch Behandlung mit Silbernitrat gelang es den in Frage stehenden Körper in seine Komponenten zu zerlegen, und zwar wurde der positive Teil als 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat,

$$\left(Co \begin{matrix} 1 . No_2 \\ 6 . No_2 \\ en_2 \end{matrix}\right) NO_3,$$

der negative Teil als Tetranitritodiamminkobaltsaures Silber

$$\left(Co \begin{matrix} (NO_2)_4 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right) Ag$$

abgeschieden. Damit war auch die Frage nach der Stellung der NO_2 Gruppen entschieden, und der Körper als der Formel

$$\left(Co \begin{matrix} 1 . NO_2 \\ 6 . NO_2 \\ en_2 \end{matrix}\right) \cdot \left(Co \begin{matrix} (NO_2)_4 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right)$$

entsprechend bewiesen.

Diese Formel wird gestützt durch das Verhalten des Körpers gegenüber der mässigen Einwirkung von Salzsäure, wobei sich der Analyse zufolge ein Körper bildet, in dem die Hälfte der Nitritgruppen durch Chlor ersetzt sind. Es lag nun nahe, dem so erhaltenen Substitutionsprodukt die gleiche Konstitution beizumessen, welche Jörgensen für das reine Ammoniakderivat nachgewiesen hat.[1])

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie XIII. 183.

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}1.\ \mathrm{Cl}\\ 6.\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\quad\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

Die Bestätigung dieser Annahme wurde erbracht durch die Spaltung dieser Verbindung. Der Tetramminrest konnte in Form der entsprechenden Aquoverbindung isoliert werden,

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)(\mathrm{NO_3})_2;$$

für den negativen Diamminrest blieb also nur noch die Möglichkeit folgender Zusammensetzung:

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right).$$

Leider gelang es nicht, desselben in irgend welcher Form habhaft zu werden. Dieser Misserfolg war einerseits bedingt durch die leichte Zersetzlichkeit und anderseits durch die äusserst grosse Löslichkeit der diesen Rest enthaltenden Verbindungen.

Bei weiterer Einwirkung von Salzsäure auf das Salz

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right).\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

wird der Diamminrest zu Kobaltchlorür abgebaut, während der positive Teil nicht weiter verändert wird, sondern sich als Chlorid mit dem Kobaltchlorür zu dem Doppelsalz

$$2\left\{\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}\right\}.\ \mathrm{Co\ Cl_2}$$

vereinigt.

Das einfache Chlorid liess sich zwar daraus nicht erhalten, wohl aber das Nitrat, Jodid, Rhodanat, Tetranitritodiamminkobaltsalz, Quecksilberchlorid- und Platinchloriddoppelsalz.

Eine weitere Stütze erhielt die aufgestellte Formel durch den synthetischen Aufbau des Kobaltchlorürdoppelsalzes.

Es ist interessant, dass Jörgensen, der die Einwirkung von Salzsäure auf die entsprechende Verbindung der Ammoniakreihe studiert hat, das Auftreten des analogen Kobaltchlorürdoppelsalzes nicht beobachtete.

Im Laufe dieser Arbeit wurde auch die Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf 1.6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat untersucht, wobei es sich zeigte, dass die beiden Nitritgruppen auch hier eine von einander verschiedene Reactionsfähigkeit besitzen, d. h. in quantitativer Hinsicht. Während in 1.2 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat beide NO_2 zugleich austreten, wird in den 1.6 Salzen nur eine durch den respectiven Säurerest substituiert.

Was die Bildung von 1.6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalzen aus 1.6 und 1.2 Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid anbetrifft, so ist dabei die grosse Verschiedenheit der Ausbeute auffallend. Vom theoretischen Standpunkt aus lässt sich zwar keine wichtige Konsequenz ziehen; immerhin aber ist zu konstatieren, dass 1.2 Dichlorosalze und 1.2 Dinitritosalze einerseits, 1.6 Dichloro- und 1.6 Dinitritosalze anderseits, zu einander in einer gewissen, engeren Beziehung stehen.

Experimenteller Teil.

Das als Ausgangsprodukt dienende Tetranitritodiamminkobaltikalium

$$\left(Co \begin{matrix}(NO_2)_4 \\ (NH_3)_2\end{matrix}\right) K$$

wurde nach den Angaben von Werner und Baselli[1]) dargestellt. Wie dieselben schon erwähnen, ist die Verwendung eines möglichst reinen Kaliumnitrits die erste Bedingung. Es empfiehlt sich, das immer etwas alkalihaltige Nitrit erst mit Eisessig, bis zur schwach sauren Reaction, zu versetzen.

Zu verschiedenen Malen wurde bei Verwendung von alkalihaltigem Nitrit gar keine Bildung des schwerlöslichen Kalisalzes beobachtet, während das gleiche Präparat, nach Zusatz von Eisessig, eine leidliche Ausbeute lieferte.

Bei genauer Einhaltung der von obgenannten Autoren angegebenen Versuchsbedingungen betrug die Ausbeute an rohem Salz 110—120 gr. bei Anwendung eines kg. Kaliumnitrit.

Es wurde auch versucht das entsprechende Natriumsalz darzustellen. Dasselbe ist aber weit weniger beständig. Bei der Kristallisation aus warmen Wasser verwandelt es sich, auf Kosten eines sich zersetzenden Teiles, in das schön kristallisierende Ammoniumsalz, so dass es nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnte.

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie XV. pag. 165.

Bei der Darstellung wurden auf 160 gr. $Co\,Cl_2 + 6\,H_2O$ 1 kg. $Na\,NO_2$ verwendet. Die Versuchstemperatur wird zweckmässig zwischen 42°—50° gehalten, da bei höherer Temperatur oft eine stürmische Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe eintritt, die auch durch kräftiges Abkühlen nicht mehr gedämpft werden kann. Im übrigen wurde ganz nach den für das Kalisalz gegebenen Vorschriften gearbeitet.

Das aus der Reactionsflüssigkeit sich ausscheidende Tetranitritodiamminkobaltinatrium bildet unvollständig ausgebildete Prismen, die etwas heller gefärbt sind als die Kristalle des Kalisalzes und auf den Prismenflächen eine ziemlich stark ausgeprägte Streifung zeigen. Es ist bedeutend leichter löslich als dieses; aus seiner kalten, concentrierten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Kaliumhydroxyd oder Carbonat das Kalisalz in Form glänzender Kristallschuppen aus.

Einwirkung von Aethylendiaminmonohydrat auf Tetranitritodiamminkobaltikalium.

100 gr. fein zerriebenes

$$K\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)$$

wurden in 1 l Wasser von 60° gelöst und dann unter tüchtigem Schütteln rasch mit 28 gr. Aethylendiaminmonohydrat versetzt: die Temperatur stieg dabei um circa 5°, und nach 7—8 Sekunden erfolgte die Abscheidung eines, aus feder- und büschelförmig gruppierten Nadeln bestehenden, Niederschlages. Nach Erkalten der Flüssigkeit wurde der citronengelbe Niederschlag abgesaugt und mit lauwarmem Wasser nachgewaschen.

Der kristallinische Niederschlag verwandelt sich beim Trocknen an der Luft in ein amorphes, leichtes Pulver, das in heissem Wasser, unter allmähliger Zersetzung und Abscheidung von Kobalthydroxyd, in Lösung geht, in kaltem Wasser aber vollständig unlöslich ist.

Die bei verschiedenen Versuchen erzielten Ausbeuten betrugen:

angewandtes $K\left(Co\begin{pmatrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{pmatrix}\right)$	Ausbeute am lufttrockenen Produkt
120 gr.	61 gr.
100 »	47 »
45 »	20,5 »
83 »	42 »

Eine Analyse des auf diese Weise erhaltenen Produktes konnte nicht ausgeführt werden, da dasselbe kein vollkommen reines Präparat vorstellt. Seine Zusammensetzung wurde aber durch Spalten mit Silbernitrat ermittelt.

5,5 gr. des gelben lufttrockenen Körpers wurden mit einer Lösung von 1,7 gr. Silbernitrat in 50 cc. Wasser unter öfterem Umschütteln so lange erwärmt, bis er zum grössten Teil gelöst war. Die noch heisse Lösung wurde rasch filtriert; beim Abkühlen schieden sich quadratische, goldglänzende und bläulich irisierende Kristallschuppen aus, die sich als das Silbersalz von Tetranitritodiamminkobalt erwiesen. Ausbeute 3,3 gr. Die filtrierte, mit einem Tropfen Essigsäure versetzte Lösung, wurde eingeengt; aus derselben schieden sich beim Erkalten ockergelbe, quadratische Tafeln, und in sehr geringer Menge, kleine, rötlich gefärbte Kristalle aus. Erstere wurden mit 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat identifiziert, während sich die letztern beim nochmaligen Kristallisieren als ein Gemisch von 1 . 2 und 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat erwiesen.

Eine Kobaltbestimmung des so erhaltenen, durch zweimalige Kristallisation gereinigten 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrates lieferte folgende Daten:

0,2011 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit concentrierter Schwefelsäure

$$0{,}0929 \text{ gr. } Co\,SO_4 = 0{,}03534 \text{ gr. } Co.$$

Gefunden	Berechnet für $\left(Co \begin{smallmatrix}(NO_2)_2\\ en_2\end{smallmatrix}\right) NO_3$
17,57% Co	17,71% Co

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass das Einwirkungsprodukt von Aethylendiamin auf Tetranitritodiamminkobaltikalium der Hauptmenge nach der Formel

$$\left(Co \begin{smallmatrix}1 . NO_2\\ 6 . NO_2\\ en_2\end{smallmatrix}\right) . \left(Co \begin{smallmatrix}(NO_2)_4\\ (NH_3)_2\end{smallmatrix}\right)$$

entspricht, und dass demselben geringe Mengen des entsprechenden 1 . 2 Dinitritosalzes beigemischt sind. Die Spaltung mit Silbernitrat erfolgt nach der Gleichung:

$$\left(Co \begin{smallmatrix}1 . NO_2\\ 6 . NO_2\\ en_2\end{smallmatrix}\right) . \left(Co \begin{smallmatrix}(NO_2)_4\\ (NH_3)_2\end{smallmatrix}\right) + Ag\,NO_3$$

$$\left(Co \begin{smallmatrix}1 . NO_2\\ 6 . NO_2\\ en_2\end{smallmatrix}\right) NO_3 + \left(Co \begin{smallmatrix}(NO_2)_4\\ (NH_3)_2\end{smallmatrix}\right) Ag.$$

Es wurde auch versucht die Spaltung mit feuchtem Silberoxyd durchzuführen; aber der Verlauf der Reaction war kein glatter. Es wurde allerdings das Silbersalz des Tetranitritodiamminkobalts erhalten; daneben bildete sich aber in ziemlicher Menge Silbernitrit, was auf eine weitergreifende Zersetzung hindeutet. Des weitern wurde noch die Bildung eines, in kurzen, dunkelbraunen Pyramiden kristallisierenden Körpers beobachtet, der aber der geringen Ausbeute wegen, nicht untersucht werden konnte.

Einwirkung von Salzsäure

auf $\left(Co\begin{matrix}1.NO_2\\6.NO_2\\en_2\end{matrix}\right)\cdot\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)$

Ueberschichtet man dieses Salz mit kalter, concentrierter Salzsäure, so kann, wenn demselben keine Verunreinigungen beigemischt sind, wie

$$K\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right),$$

keine Gasentwicklung beobachtet werden. Lässt man es nun mit der Salzsäure stehen, so wird es, im Zeitraum von zwei Tagen, in ein blass purpurrotes Salz verwandelt. Die Veränderung scheint aber meist oberflächlich zu sein, denn beim Verreiben erscheinen immer noch unveränderte Anteile.

Vollständiger gelingt die Umwandlung, wenn man das gelbe Salz mit der zehnfachen Menge concentrierter Salzsäure auf freier Flamme erhitzt. Unter heftiger Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe geht die Umwandlung vor sich. Durch fortwährendes Rühren kann das sehr leicht eintretende Ueberschäumen verhindert werden. Man erwärmt so lange, bis eine herausgenommene Probe in Silbernitrat ohne Zurücklassung eines gelben, körnigen Pulvers, das eventuell zwischen dem sich abscheidenden Chlorsilber zu beobachten wäre, löslich ist.

Die Einwirkung der Salzsäure darf aber nicht zu lange dauern, da sonst eine tief greifende Zersetzung eintreten würde. Um nicht unnötig Material zu verschwenden, thut man gut, sich zuerst mit kleinen Proben über den Verlauf der Reaction zu orientieren; denn auch bei vorsichtigem Arbeiten werden nur allzu oft schlechte Ausbeuten erzielt.

Das so erhaltene, kristallinische Pulver wird mehrmals mit Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

In kaltem Wasser und kalter Salzsäure ist es völlig unlöslich; löst sich dagegen spielend in Silbernitratlösung unter Abscheidung von Chlorsilber. Erwärmt man es einige Zeit mit $Na\,NO_2$, so wird es quantitativ in das gelbe Ausgangsprodukt zurückverwandelt.

Wird es hingegen in essigsäurehaltigem Wasser längere Zeit erwärmt, so geht es allmählig in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich sehr geringe Mengen kleiner, orangegelber Kristalle aus, die ihren Eigenschaften zufolge mit dem Einwirkungsprodukt von Aethylendiamin auf Tetranitritodiamminkobaltikalium identisch sind.

Sie wurden analysiert, und die Resultate bestätigten obige Folgerung.

0,2000 gr. Substanz lieferten bei mehrmaligem Abrauchen mit conc. $H_2\,SO_4$ bis zum konstanten Gewicht

0,1152 gr. $Co\,SO_4$
= 0,04383 gr. Co
= 21,91 % Co.

0,0912 gr. Substanz gaben 25 cc. N bei 14° und 728 mm. korrigiertem Druck = 0,0281 gr. N.
= 30,81 % N.

0,1443 gr. Substanz wurden verbrannt und lieferten

0,0542 gr. H_2O
0,0452 gr. CO_2
= 0,00602 gr. H
= 4,17 % H
0,01233 gr. C
8,54 % C.

Berechnet für	$(Co\,^{(NO_2)_2}_{en_2})\,(Co\,^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2})$	Gefunden
Co	21,53%	21,91%
N	30,65%	30,81%
C	8,76%	8,54%
H	4,01%	4,17%.

Aus den stark eingeengten Laugen lässt sich noch ein zweiter, in ockergelben, quadratischen Tafeln kristallisierender Körper abscheiden; derselbe ist, wie aus seinen Eigenschaften und den davon ausgeführten Analysen gefolgert wurde, 1.6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat.

0,1490 gr. Substanz lieferten 39 cc N, der bei 714 mm und 12° gemessen wurde.

= 0,04336 gr. N

= 29,10% N.

0,1087 gr. Substanz lieferten bei 716 mm und 15° 29 cc N = 0,0319 gr. N

= 29,36% N.

0,1148 gr. Substanz ergaben beim Abrauchen mit concentrierter H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht.

0,0533 gr. $CoSO_4$

0,02028 gr. Co

= 17,66% Co.

Berechnet für	$\left(Co\ \frac{(NO_2)_2}{en_2}\right) NO_3$	Gefunden	
Co	17,72%	17,66%	
N	29,42%	29,10%.	29,36/%.

Wie schon bemerkt ist der mit Salzsäure erhaltene, rote Körper in Silbernitratlösung leicht löslich. Diese Lösung hat eine leuchtend braunrote Färbung und zeigt folgende Reactionen:

Salzsäure fällt das unveränderte rote Chlorid;
Salpetersäure erzeugt einen gelben Niederschlag von Nitritoaquodiäthylendiaminkobaltnitrat;
Jodkalium giebt eine dunkelbraune Fällung;
Rhodankalium erzeugt eine blutrote Färbung.
Mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Chlornatrium erhält man nach kurzer Zeit orangegelbe Kristallschuppen.

$H_2 Pt Cl_6$ giebt eine Fällung von schmutziggelben, feinen Nadeln.
H Au Cl_4 erzeugt einen hellgelben Niederschlag. Alkohol verursacht meist nur eine schwache Trübung.

Die Fällbarkeit des ursprünglichen Produktes mit Salzsäure wurde zur Reinigung benutzt. Das mit wenig Wasser aufgeschlämmte Salz wurde so lange mit einer Lösung Silbernitrat 1 : 5 versetzt, bis zwischen dem, als dicker Niederschlag sich ausscheidenden Chlorsilber, nur noch wenige unveränderte, rote Körnchen zu bemerken waren. Durch Zusatz von Salzsäure zu der filtrierten Lösung fällt das Salz in äusserst kleinen, spiessförmigen Kristallen aus.

Das Rohprodukt und das auf solche Weise gereinigte Präparat wurden zu wiederholten Malen analysiert. Die für Co gefundenen Werte stimmen gut miteinander überein; jedoch zeigt der Chlor- und Stickstoffgehalt ziemlich bedeutende Schwankungen, die abhängig sind von der Darstellung und Reinigung.

Zuerst wurde das gut gewaschene, exsiccatortrockene Rohprodukt analysiert. Die für Chlor, Kobalt und Stickstoff gefundenen Werte sind die folgenden:

I. 0,1028 gr. Substanz lieferten bei mehrmaligem Abrauchen mit conc. $H_2 SO_4$ bis zum konstanten Gewicht

0,0620 gr. Co SO_4
0,02359 gr. Co
22,94 % Co.

II. 0,1053 gr. Substanz lieferten nach obiger Methode

0,0635 gr. Co SO_4
0,02416 gr. Co.
22,94 % Co.

I. 0,2003 gr. Substanz lieferten nach Carius

0,1457 gr. Ag Cl

= 0,03604 gr. Cl

= 17,99% Cl.

II. 0,1549 gr. Substanz lieferten durch Fällen mit Ag NO_3 bei 100°

0,1150 gr. Ag. Cl

= 0,02844 gr. Cl

= 18,36% Cl.

III. 0,2032 gr. Substauz ergaben nach Carius

0,1449 gr. Ag Cl

= 0,03584 gr. Cl

= 17,63% Cl.

I. 0,1015 gr. Substanz lieferten bei 720 mm korrigiertem Barometerstand und 15° 24,4 cc N.

0,02701 gr. N

= 26,61% N.

II. 0,1003 gr. Substanz lieferten 24,5 cc N gemessen bei 716 mm korrigiertem Druck und 15°

= 0,02695 gr. N

= 26,86% N

Berechnet für $\left(\begin{matrix}Cl\\Co\ NO_2\\en_2\end{matrix}\right)\cdot\left(\begin{matrix}(NO_2)_2\\Co\ Cl_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)$		Gefunden		
Co	22,85%	22,94%	22,94%	
Cl	20,62%	17,99%	18,36%	17,63%
N	24,39%	26,61%	26,86%	

Die erhaltenen Resultate stimmen also nicht, wie erwartet, auf die Formel

$$\left(\begin{matrix}Cl\\Co\ NO_2\\en_2\end{matrix}\right)\cdot\left(\begin{matrix}(NO_2)_2\\Co\ (Cl)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right).$$

Auch nochmaliges Reinigen nach derselben Methode lieferte ein Präparat, dessen Analysen mit obigen Werten zusammenfallende Daten ergaben. Es musste demzufolge

angenommen werden, dass dem Körper eine sehr energisch anhaftende Verunreinigung beigemengt sei. Dies bestätigte sich auch, indem es gelang unter veränderten Bedingungen ein Produkt zu erhalten, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung mit obiger Formel gut im Einklang stunden. Es wurde dabei folgendermassen verfahren:

5 gr. des roten Salzes wurden in 50 cc. Wasser suspendiert, mit Silbernitrat-Lösung 1:10 versetzt, bis fast alles rote Salz verschwunden war, filtriert und in einem Becherglase mit 40 cc. concentrierter Salzsäure versetzt. Um gut ausgebildete Kristalle zu erhalten, muss der Zutritt von Staub oder das Berühren der Wände des Becherglases mit dem Glasstab beim Vermischen, absolut vermieden werden, da sonst eine zu frühzeitige Kristallisation eintritt, und das sich ausscheidende Produkt einen nur wenig höhern Chlorgehalt aufweist. Lässt man aber die Flüssigkeit ruhig stehen, so beginnt nach circa einer Viertelstunde eine Abscheidung von 3—5 mm. langen, von geschweiften Kanten begrenzten Spiessen von dunkelkarminroter Farbe, die nach zwei Stunden beendet ist. Während der Abscheidung ist in der Reaktionsflüssigkeit eine schwache Entwicklung salpetriger Säure zu bemerken.

Von dem auf solche Weise gereinigten Präparat wurden nochmals einige Analysen ausgeführt, die nachfolgende Werte lieferten:

0,2521 gr. über conc. Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten beim Abrauchen mit H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz

0,1516 gr. $CoSO_4$
0,05768 gr. Co.
22,87 % Co.

Bei einer Stickstoffbestimmung lieferten 0,1520 gr. Substanz 33,8 cc. N, gemessen bei 738 mm. corrigiertem

Luftdruck und 24 °

= 0,0367 gr. N

= 24,14 % N.

0,1521 gr. Substanz lieferten 32,5 cc. N, gemessen bei einem Barometerstand von 744 mm. und 15 °

= 0,03718 gr. N

= 24,44 % N.

Die nach Carius ausgeführten Chlorbestimmungen ergaben die Werte:

0,1501 gr. Substanz lieferten

0,1179 gr. Ag Cl

= 0,02915 gr. Cl

= 19,42 % Cl.

0,2017 gr. Substanz lieferten

0,1577 gr. Ag Cl

= 0,03898 gr. Cl

= 19,33 % Cl.

Eine Verbrennung ergab für Wasserstoff und Kohlenstoff:

0,2502 gr. Substanz

0,0834 gr. CO_2

= 0,02274 gr. C

= 9,09 % C.

0,1009 gr. H_2O

= 0,011205 gr. H

= 4,44 % H.

Berechnet für $\left(\begin{matrix}Cl\\ Co\ NO_2\\ en_2\end{matrix}\right) \cdot \left(\begin{matrix}(NO_2)_2\\ Co\ Cl_2\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right)$		Gefunden:	
Co	22,85 %	22,87 %	
Cl	20,62 %	19,42 %	19,33 %
N	24,39 %	24,14 %	24,44 %
C	9,29 %	9,09 %	
H	4,26 %	4,44 %	

Obschon die Werte für Chlor noch immer um 1 % zu niedrig sind, so scheint es in Anbetracht der gut stimmenden Werte für Kobalt, Kohlenstoff und Wasserstoff doch erlaubt, dem vorliegenden Körper die Formel

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

beizulegen, umsomehr, als der Chlor- und Stickstoffgehalt mit der Reinigungsmethode schwankt. Es wird dies noch wesentlich dadurch unterstützt, dass die Isolierung des positiven Restes in Form der entsprechenden Aquoverbindung gelang.

Beim Lösen des Salzes

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

in Silbernitratlösung bildet sich eine Lösung der beiden Salze

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{H_2O})\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)(\mathrm{NO_3})_2 \text{ und } \left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{H_2O})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\\ (\mathrm{NO_2})_2\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3},$$

von denen aber das letztere seiner grossen Löslichkeit in Wasser und geringen Stabilität wegen nicht isoliert werden konnte. Erwärmt man nämlich die Lösung, so scheidet sich unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe das Tetranitritodiamminkobaltisalz vom Dinitritodiäthylendiaminkobalt in kleinen Kristallen aus. Daneben tritt $\mathrm{Co(OH)_2}$ in ziemlicher Menge auf.

Versetzt man hingegen die kalte, möglichst concentrierte Silbernitratlösung mit Salpetersäure, so scheiden sich nach einiger Zeit geringe Quantitäten kleiner, gelber Kristallschuppen aus, die sich, durch Lösen in Wasser und nochmaliges Fällen mit Salpetersäure, reinigen liessen.

Die von dem über Schwefelsäure getrockneten Produkt ausgeführten Analysen lassen dasselbe als

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)(\mathrm{NO_3})_2$$

erscheinen. Es empfiehlt sich das zur Analyse bestimmte Präparat wiederholt mit absolutem Alkohol zu behandeln, da ihm sehr leicht Spuren von Salpetersäure anhaften.

0,0966 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit conc. H_2SO_4

0,0417 gr. $CoSO_4$

0,01586 gr. Co

= 16,42 % Co.

Berechnet 16,08 % Co.

0,1082 gr. Substanz lieferten 25,3 cc. N, gemessen bei 720 mm corrigiertem Druck und 10 °.

0,028639 gr. N.

= 26,46 % N.

Berechnet 26,70 %.

Berechnet für $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)(\mathrm{NO_3})_2$		Gefunden:
Co	16,08 %	16.42 %
N	26,70 %	26,46 %

Das aus wässeriger Lösung mit concentrierter Salpetersäure ausgefällte Nitritoaquodiäthylendiaminkobaltnitrat bildet gelbe, undeutliche Kristalle, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und durch Erwärmen mit Salzsäure in das leuchtendrote Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrat übergehen.

Kobaltchlorürdoppelsalz einer braunen Chloronitritodiäthylendiamminkobaltreihe.

Dieses Doppelsalz wird erhalten, indem man das Chlorosalz

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

mit dem zehnfachen Gewicht concentrierter Salzsäure so lange auf einer kleinen Flamme erwärmt, bis es fast vollständig in Lösung gegangen ist.

Der Endpunkt der Reaktion wird daran erkannt, dass ein mit sehr wenig Wasser versetzter Tropfen dieser salzsauren Lösung auf Zusatz von Salpetersäure einen gelbbraunen Niederschlag erzeugt. War die Einwirkung zu kurz, so ist der entstehende Niederschlag rot, war sie zu heftig oder von zu langer Dauer, so ist derselbe grünlich gefärbt, was von der Bildung von

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}1.\mathrm{Cl}\\6.\mathrm{Cl}\\ \mathrm{en_2}\end{smallmatrix}\right)\mathrm{Cl}$$

herrührt.

Beim Erkalten der salzsauren Lösung scheiden sich aus derselben kurze, grüne Prismen aus. Man versetzt nun die Reaktionsflüssigkeit mit dem gleichen Volumen concentrierten Alkohols, lässt einige Zeit stehen und saugt dann ab.

Die Reinigung geschieht am einfachsten dadurch, dass man das auf diesem Wege erhaltene Produkt in möglichst wenig Wasser löst, von dem noch vorhandenen unveränderten Ausgangskörper abfiltriert, mit ungefähr $^1/_{10}$ des Volumens concentrierter Salzsäure versetzt, und so lange langsam absoluten Alkohol zugiebt, bis keine weitere Fällung mehr eintritt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Um ein vollständig reines Produkt zu erhalten, muss das Umfällen aus salzsäurehaltigem Wasser noch ein bis zwei Mal wiederholt werden.

Das so erhaltene Präparat stellt ein schmutzig dunkelgrünes Pulver dar. Es kann auch in Form ziemlich gut ausgebildeter, kleiner Prismen erhalten werden, wenn man die concentrierte, wässerige Lösung unter Erwärmen mit der zwei bis dreifachen Menge feingepulverten Ko-

baltchlorürs versetzt. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Kristalle lassen sich aber nicht vollständig von dem anhaftenden Kobaltchlorür befreien.

Das reine Salz ist in Wasser äusserst leicht und mit rotbrauner Farbe löslich; nur ein einziges Mal gelang es, durch freiwilliges Verdunsten einer salzsäurehaltigen, wässerigen Lösung gut ausgebildete Kristalle zu erhalten; es waren vierseitige Tafeln, deren glänzende Flächen im auffallenden Lichte beinahe schwarz erschienen. Auch in kalter Salzsäure ist das Salz mit lebhaft grüner Farbe ziemlich leicht löslich.

Die concentrierte, wässerige Lösung zeigt gegen Fällungsmittel folgendes Verhalten:

Concentrierte Salzsäure erzeugt keine Fällung; wohl aber schlägt die rote Farbe derselben bei genügendem Zusatz in grün um.

Concentrierte Jodwasserstoffsäure giebt einen, in der Farbe oft varierenden braunen bis braunschwarzen Niederschlag, der wahrscheinlich aus einem Polyjodid besteht.

Salpetersäure fällt augenblicklich ein Nitrat in Form gelbbrauner, glänzender Kristallschuppen.

Schwefelsäure und Sulfate erzeugen keine Fällung.

Jodkalium liefert ein Jodid, das als braunes, amorphes Pulver ausfällt.

Platinchlorwasserstoffsäure giebt momentan einen aus äusserst feinen, gelbbraunen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Das dreimal aus Wasser ausgefällte und über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde analysiert.

0,1057 gr. Substanz ergaben beim Abrauchen mit conc. H_2SO_4

0,0679 gr. $CoSO_4$

0,02583 gr. Co

24,44 % Co.

0,1005 gr. Substanz lieferten 17,4 cc. N gemessen bei 726 mm. und 17°

= 0,01924 gr. N

= 19,14% N.

0,1003 gr. Substanz lieferten 18 cc. bei 723 mm. und 22°

= 0,019350 gr. N

= 19,29% N.

0,1251 gr. Substanz ergaben nach Carius

0,1504 gr. Ag Cl

= 0,037205 gr. Cl

= 29,74% Cl.

0,1002 gr. Substanz lieferten

0,1197 gr. Ag Cl

0,02961 gr. Cl.

29,55% Cl.

0,2113 gr. Substanz lieferten beim Verbrennen

0,1050 gr. CO_2

= 0,02863 gr. C.

= 13,55% C

und 0,0970 gr. H_2O

0,01077 gr. H

5,10% H.

Wie erwartet stimmen die erhaltenen Werte auf die Formel

$$\left\{ \left(Co \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \\ en_2 \end{matrix} \right) Cl \right\}_2 . Co\ Cl_2.$$

Berechnet für $\left\{ \left(Co \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \\ en_2 \end{matrix} \right) Cl \right\}_2 . Co\ Cl_2$		Gefunden	
Co	24,51%	24,44%	
N	19,39%	19,14%	19,29%
Cl	29,50%	29,74%	29,55%
H	4,43%	5,10%	
C	13,29%	13,55%	

Erhitzt man dieses Kobaltchlorürdoppelsalz nochmals mit concentrierter Salzsäure, so wird es allmählich in 1.6 Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid übergeführt. Um dasselbe mit dem auf anderem Wege erhaltenen Produkt zu identifizieren, wurde es in das schwerlösliche Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltrhodanat übergeführt[1]), und dessen Löslichkeit mit einem, von Herrn Prof. A. Werner überlassenen Präparat, verglichen.

α. 10 gr. bei 15° gesättigter, wässeriger Lösung des Vergleichspräparates enthielten 0,580 gr.

β. 10 gr. bei 15° gesättigter, wässeriger Lösung des, aus dem als Abbauproduct erhaltenen 1.6 Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid dargestellten, schwerlöslichen

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}(SCN)_2\\ en_2\end{smallmatrix}\right)SCN$$

enthielten 0,577 gr.

Die gleiche Löslichkeit des, aus dem als Abbauprodukt erhaltenen

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}1.Cl\\ 6.Cl\\ en_2\end{smallmatrix}\right)Cl$$

dargestellten, schwerlöslichen

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}(SCN)_2\\ en_2\end{smallmatrix}\right)SCN$$

und des Vergleichspräparates, sowie deren gleiches Aussehen und identische Reaktionen sprechen für eine Identität der beiden Produkte.

Als letztes Zersetzungsprodukt mit Salzsäure wurde endlich noch das von anderer Seite schon beschriebene Aethylendiaminchlorhydratkobaltchlorürdoppelsalz[2]) nachgewiesen.

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie. Band XXII. 144.

[2]) Bräunlich, Dissertation. Zürich 1900.

Braunes Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrat.

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}.$$

Dieses Nitrat lässt sich leicht aus dem Kobaltchlorürdoppelsalz gewinnen. Man löst das letztere in dem zehnfachen Gewicht Wasser und fügt so lange Salpetersäure zu, bis keine weitere Fällung mehr stattfindet. Der aus braunen Blättchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt und aus heissem Wasser kristallisiert. Das so behandelte Nitrat stellt dann dunkelrotbraune, vielfach durchwachsene und unregelmässig ausgebildete Tafeln dar, die eine eigentümliche Riefung zeigen. Charakteristische Begrenzungselemente fehlen meistens; vielfach wurden eigentümlich gedrehte und gerundete Formen beobachtet. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde analysiert.

0,1020 gr. Substanz lieferten nach mehrmaligem Abrauchen mit H_2SO_4

0,0490 gr. $CoSO_4$
= 0,01864 gr. Co
= 18,27 % Co.

0,1119 gr. Substanz ergaben bei 714 mm Druck und 15° 26.8 cc. N

0,02939 gr. N
= 26,27 % N

0,1248 gr. Substanz lieferten nach Carius

0,0563 gr. Ag Cl
0,01392 gr. Cl
= 11,15 % Cl.

Berechnet für $\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{smallmatrix}\right)\mathrm{NO_3}$		Gefunden
Co	18,29 %	18,27 %
N	26,04 %	26,27 %
Cl	11,01 %	11,15 %

Verschiedene Versuche wurden gemacht, um aus diesem Nitrat das entsprechende Chlorid darzustellen. Durch mehrmaliges Verreiben mit kalter, concentrierter Salzsäure kann es allmählich gelöst werden; aber die Abscheidung des Chlorids aus dieser Lösung gelang seiner ausserordentlich grossen Löslichkeit wegen nicht.

Versetzt man die ziemlich verdünnte, heisse Lösung des Nitrats mit einer ebenfalls heissen Lösung von Kaliumbichromat, so scheidet sich das Bichromat dieser braunen Chloronitritoreihe erst in Form brauner mikroskopischer Blättchen aus, bei weiterem Erkalten aber in feinen rotbraunen Nadeln, die einen stark irisierenden Flächenschimmer besitzen.

Auf gleiche Weise kann auch das Chromat erhalten werden; dasselbe ist aber bedeutend leichter löslich und scheidet sich erst nach vollkommenem Erkalten aus.

Wird die warme Lösung mit Kaliumrhodanat versetzt, so bilden sich je nach Bedingungen und Mengenverhältnissen verschiedene Rhodanatotetramminkobaltsalze.

Braunes Chloronitritodiäthylendiaminkobaltrhodanat.

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{smallmatrix}\right)\mathrm{SCN}.$$

Auch dieses Salz wird leicht erhalten, ausgehend vom Kobaltchlorürdoppelsalz. Die kalte Lösung dieses letzteren wird ebenfalls mit einer kalten Lösung von zwei Molekülen Kaliumrhodanat versetzt, worauf sich das

Rhodanat, wenn die Lösung nicht allzusehr verdünnt war, in kleinen, rehbraunen Prismen ausscheidet. Ein Ueberschuss von KSCN muss auf alle Fälle vermieden werden, da sonst das sich in sehr labilem Zustande im Molekülverband befindliche Chlor auch durch einen Rhodanrest ersetzt wird. Bevor noch sämtliches Rhodanat ausgeschieden ist, wird abgesaugt und mehrmals mit Alkohol nachgespült.

Seiner nur sehr geringen Löslichkeit in kaltem Wasser wegen gelang es nicht, dasselbe durch Kristallisation zu reinigen.

Die Kristallisation aus warmem Wasser ist darum ausgeschlossen, weil Rhodan- und Salzsäurerest schon unter 50° ihre respectiven Funktionen vertauschen, d. h. aus dem Rhodanat der Chloronitritoreihe entsteht das Chlorid einer Rhodanatoreihe.

Erwärmt man das Rhodanat mit Wasser, so geht es bei circa 45° plötzlich in Lösung, aus der es sich beim Erkalten nicht mehr ausscheidet. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung scheiden sich grosse, dunkelrote Tafeln eines Rhodanatonitritodiäthylendiaminkobaltchlorids aus.

Das durch Ausfällen erhaltene Rhodanat wurde nach dem Waschen mit Alkohol und trocken im Exsiccator analysiert, und lieferte dabei die folgenden Resultate:

0,1000 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit H_2SO_4

0,0492 gr. $CoSO_4$

0,01876 gr. Co

18,72% Co.

Eine Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, und es ergaben dabei 0,1598 gr. Substanz

0,1220 gr. $BaSO_4$

0,01657 gr. S

= 10,37% S.

Aus 0,1057 gr. Substanz wurden bei der Stickstoffbestimmung 25,5 cc. N erhalten, gemessen bei 710 mm. und 15°

= 0,02782 gr. N
= 26,32 % N.

Berechnet für $\left(\begin{matrix}Cl\\Co\ NO_2\\en_2\end{matrix}\right)$ S C N		Gefunden
Co	18,52 %	18,72 %
N	26,37 %	26,32 %
S	10,05 %	10,37 %

Bei verschiedenen, mit demselben Produkt ausgeführten Chlorbestimmungen, wurden Werte gefunden, die den nach obiger Formel verlangten Chlorgehalt um circa 1 % überstiegen. Dies dürfte wohl bedingt sein durch das Anhaften von geringen Mengen von Kobaltchlorür oder Chlorkalium, was in Anbetracht dessen, dass das vorliegende Rhodanat durch Kristallisation nicht gereinigt werden kann, leicht erklärlich ist. Immerhin aber zeigen die vorliegenden Resultate, dass in dem in Frage stehenden Salz Kobalt und Chlor im Verhältnis stehen von 1 : 1.

Braunes Chloronitritodiäthylendiaminkobaltjodid.

$$\left(\begin{matrix}Cl\\Co\ NO_2\\en_2\end{matrix}\right)\ J.$$

Auch dieses Salz wurde durch doppelten Umsatz von Kobaltchlorürdoppelsalz mit Jodkalium dargestellt. Wiederum musste die Fällung in der Kälte ausgeführt werden, da sich sonst durch teilweise Zersetzung des ursprünglich gebildeten Salzes Produkte mit viel höherem Halogengehalt bilden, als nach obiger Formel verlangt wird. Das Jodid scheidet sich sofort nach Vermischen der entsprechenden Lösungen als brauner, schwerlöslicher Niederschlag aus.

Von einer Kristallisation aus heissem Wasser musste auch in diesem Falle wieder Umgang genommen werden, da sich das Jodid beim Erwärmen in Wasser unter Abscheidung von Jod zersetzt, was sich am Geruch und der Abscheidung violetter Dämpfe zu erkennen giebt. Bei dem sich aus der erkalteten Lösung ausscheidenden Körper wurde ein über 10 % zu hoher Halogengehalt nachgewiesen.

Das direkt ausgefällte, sorgfältig gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Salz erwies sich der Analyse zufolge als ziemlich rein.

0,1312 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit concentrierter H_2SO_4

0,0521 gr. $CoSO_4$
= 0,01982 gr. Co
= 15,11 % Co
Berechnet 15,22 % Co.

0,1039 gr. Substanz ergaben 16,7 cc. N, gemessen bei 15° und 724 mm corrigiertem Barometerstand

0,018587 gr. N
17,88 % N
Berechnet 18,06 % N.

Chlor und Jod wurden zusammen bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte sind die folgenden:

I. 0,1117 gr. Substanz lieferten
0,1110 gr. AgJ + AgCl
Berechnet 0,1093 gr. AgJ + AgCl.

II. 0,2019 gr. Substanz lieferten
0,2015 gr. AgJ + AgCl
Berechnet 0,1975 gr. AgJ + AgCl.

Zur weiteren Charakteristik dieser »braunen Chloronitritoreihe« wurden noch das Platin- und Quecksilberchloriddoppelsalz dargestellt.

Braunes Chloronitritodiäthylendiaminkobalchlorid Platinchloriddoppelsalz.

$$\left\{ \left(Co \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \\ en_2 \end{matrix} \right) Cl \right\}_2 Pt\,Cl_4.$$

Dasselbe wird erhalten, indem man eine heisse, wässerige Lösung eines Moleküls Kobaltchlorürdoppelsalz mit einer ebenfalls heissen, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Lösung von einem Molekül Platinchloridwasserstoffsäure versetzt. Bei langsamem Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in äusserst feinen, graubraunen, zu strahligen Büscheln verwachsenen Nadeln ab. Dieselben sind in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwerlöslich. Das im Exsiccator getrocknete Salz lieferte bei der Analyse die folgenden Resultate:

0,1180 gr. Substanz ergaben bei mehrmaligem Abrauchen mit H_2SO_4 0,0647 gr. $CoSO_4 + Pt$. $CoSO_4$ wurde mit warmem Wasser ausgelaugt, der unlösliche Rückstand geglüht und gewogen. Er betrug

0,0251 gr. Pt
= 21,27 % Pt.

0,0647 gr. $CoSO_4 + Pt$
— 0,0251 gr. Pt
0,0396 gr. $CoSO_4$ = 0,01506 gr. Co
= 12,76 % Co.

0,2077 gr. Substanz ergaben 0,1142 gr. $CoSO_4 + Pt$. Durch Auslaugen mit warmem Wasser wurden gefunden

0,0442 gr. Pt
21,28 % Pt.

0,1142 gr. $CoSO_4 + Pt$
— 0,0442 gr. Pt
0,0700 gr. $CoSO_4$ = 0,0266 gr. Co
12,82 % Co.

0,0990 gr. Substanz lieferten beim Fällen mit $AgNO_3$
0,1215 gr. AgCl
= 0,030056 gr. Cl
= 30,36 % Cl.

Der sich zuerst bildende Chlorsilberniederschlag musste nochmals in NH_3 gelöst und mit HNO_3 wieder ausgefällt werden, da er geringe Mengen von Platin mitgerissen hatte.

0,1034 gr. Substanz lieferten 13,8 cc. N, gemessen bei 728 mm und 17°
— 0,015304 gr. N
— 14,80 % N.

Berechnet für $\left\{ \left(\begin{matrix} Cl \\ Co\,NO_2 \\ en_2 \end{matrix} \right)_2 Cl \right\} 2\,Pt\,Cl_4$		Gefunden	
Co	12,72 %	12,76 %	12,82 %
Pt	21,01 %	21,27 %	21,28 %
N	15,07 %	14,80 %	
Cl	30,57 %.	30,36 %	

Braunes Chloronitritodiäthylendiaminkobaltchlorid Quecksilberchloriddoppelsalz.

Seine Darstellung ist analog derjenigen des Platinchloriddoppelsalzes.

Man vermischt die heisse Lösung eines halben Moleküls des Kobaltchlorürdoppelsalzes mit der salzsäurehaltigen Lösung eines Moleküls Quecksilberchlorid. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in glänzenden, chocoladebraunen Blättchen ab. Dieselben sind in kaltem Wasser beinahe unlöslich, lassen sich aber aus heissem Wasser umkristallisieren. Verschiedene Versuche, diesem Doppelsalz das Quecksilberchlorid durch Pyridin zu entziehen,

waren erfolglos. Die ausgeführten Analysen des exsiccatortrockenen Salzes führten zu der Formel

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}\,.\,\mathrm{Hg\ Cl_2}$$

0,1051 gr. Substanz lieferten durch Abrauchen mit conc. $H_2\,SO_4$

0,0290 gr. $Co\,SO_4$
= 0,01103 gr. Co.
= 10,50 % Co.

0,1057 gr. ergaben

0,0293 gr. $Co\,SO_4$
= 0,01114 gr. Co
= 10,54 % Co.

Quecksilber wurde als Hg S ausgefällt und nach dem Trocknen bei 100 ° auf gewogenem Filter gewogen.

0,1204 gr. Substanz gaben

0,0490 Hg S
= 0,04224 gr. Hg
= 35,08 % Hg.

Aus 0,1176 gr. Substanz wurden 13 cc. N erhalten, gemessen bei 17 ° und 728 mm corrigiertem Barometerstand

= 0,01441 gr. N
= 12,26 % N.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes wurde nach Carius ausgeführt und ergab bei Anwendung von 0,1016 gr. Substanz

0,1022 gr. Ag Cl
— 0,02528 gr. Cl
= 24,88 % Cl.

Berechnet auf $\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{smallmatrix}\right)\mathrm{Cl}\,.\,\mathrm{HgCl_2}$		Gefunden	
Co	10,40 %	10,50 %	10,54 %
Hg	35,27 %	35,08 %	
N	12,23 %	12,26 %	
Cl	25,05 %	24,88 %	

Als letztes Charakterisierungsprodukt dieser Reihe wurde das

Tetranitritodiamminkobaltsalz.

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{smallmatrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{smallmatrix}\right)$$

dargestellt. Auch hier ist es absolut nötig in kalter Lösung zu arbeiten.

Eine Lösung von 3,61 gr. Kobaltchlorürdoppelsalz wurde mit 2,95 gr.

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{smallmatrix}\right)\mathrm{NH_4},$$

die in 40 cc. Wasser gelöst waren, versetzt, worauf sich das Salz

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{smallmatrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{smallmatrix}\right)$$

sofort abschied.

Es konnte nicht aus Wasser kristallisiert werden. Es löst sich zwar beim Erwärmen, aber die, durch Zersetzung eines Teils des Salzes freiwerdende salpetrige Säure, ersetzt das Chloratom des unveränderten Körpers, und es bildet sich dabei das Salz

$$\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}(\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{en_2}\end{smallmatrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{smallmatrix}\right),$$

was durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

0,1003 gr. lieferten bei 720 mm und 16 ° 28,6 cc. N
= 0,03154 gr. N
31,42 % N

Berechnet auf obige Formel 31,25 % N.

Das durch Ausfällen aus kalter Lösung erhaltene Tetranitritodiammminkobaltsalz der braunen Chloronitritodiäthylendiaminkobaltreihe besteht aus feinen, orangegelben Blättchen, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Erst nach längerem Stehen erteilen sie demselben eine gelbrote Färbung, was wohl auf die Bildung einer leichterlöslichen Aquoverbindung zurückzuführen ist. Die Analyse ergab auf die Formel

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

stimmende Werte.

0,1261 gr. Substanz gaben beim Abrauchen mit conc. H_2SO_4

0,0735 gr. $CoSO_4$
= 0,02796 gr. Co
= 22,19 % Co.

0,1042 gr. Substanz lieferten 26,8 cc. N, die bei 722 mm corrigiertem Barometerstand und 12° gemessen wurden

= 0,03015 gr. N
= 28,93 % N.

0,2207 gr. Substanz gaben

0,0560 gr. Ag Cl
= 0,03015 gr. Cl
= 6,28 %.

Berechnet auf $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\ \mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}$		
Co	21,97 %	22,19 %
N	28,65 %	28,93 %
Cl	6,61 %	6,28 %

Die gefundenen Werte für N und Cl entsprechen nicht ganz den theoretisch verlangten; Cl ist zu niedrig und N zu hoch, was wohl von einem teilweisen Ersatz von Cl durch NO_2 herrühren mag.

Nachdem durch Abbau und Analyse die Konstitution des Einwirkungsproduktes von Aethylendiamin auf Tetranitritodiamminkobaltikalium vollständig sicher gestellt war, wurde auch die direkte Synthese aus den Komponenten desselben ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von einem Molekül 1 . 6 . Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat mit einer leichterwärmten Lösung von einem Molekül Tetranitritodiamminkobaltikalium versetzt; in kurzer Zeit schied sich das Salz in den schon früher beobachteten, kleinen Kristallen aus. Seine Identität mit dem auf anderem Wege erhaltenen Produkt geht daraus hervor, dass es mit Salzsäure das in Silbernitrat leicht lösliche Chlorosalz

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ (\mathrm{NO_2})_2\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right).\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

liefert.

Auch die Synthese des braunen Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrates gelang, ausgehend von 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat, und aus dem ersteren endlich konnten geringe Mengen von dem Kobaltchlorürdoppelsalz erhalten werden.

Erwärmt man das feingepulverte 1 . 6 . Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat mit seinem 6- bis 8fachen Gewicht concentrierter Salzsäure, so geht es unter starker Entwicklung von Stickoxyddämpfen allmählich in Lösung.

Ist alles gelöst, so lässt auch diese nach, und beim Erkalten scheiden sich aus der gelbroten Lösung ziegelrote Kristalle eines Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrates ab, die sich auf Zusatz von Salpetersäure noch bedeutend vermehren. Die Untersuchung dieser roten Chloronitritoreihe wird gegenwärtig von anderer Seite ausgeführt.

Die Ueberführung dieses roten Nitrates in das schon früher beschriebene braune Isomere gelang auf folgendem Wege:

10 gr. desselben wurden in 100 gr. Wasser gelöst und unter Zusatz von 5 Tropfen concentrierter Salzsäure unter fortwährendem Umrühren so weit eingedampft, bis sich aus der heissen Flüssigkeit Kristalle auszuscheiden anfangen. Diese Operation wird zwei bis drei Mal wiederholt. Dabei verschwindet die leuchtend rote Farbe und macht allmählich einer chocoladebraunen Platz. Die sich nach dem dritten Abdampfen ausscheidenden Kristalle wurden aus heissem Wasser kristallisiert. Wie aus dem Aussehen, den Reaktionen und der Analyse geschlossen werden konnte, erwiesen sie sich mit dem über das Tetranitritodiaminkobaltikalium erhaltenen braunen

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}$$

identisch.

0,1066 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit conc. H_2SO_4

$$= 0{,}0511 \text{ gr. } CoSO_4$$
$$= 0{,}01944 \text{ gr. Co}$$
$$= 18{,}24\ \% \text{ Co.}$$

0,1826 gr. Substanz lieferten

$$0{,}0826 \text{ gr. AgCl}$$
$$= 0{,}020428 \text{ gr. Cl}$$
$$= 11{,}19\ \% \text{ Cl.}$$

0,0919 gr. Substanz entwickelten 22,5 cc. N, der bei 732 mm. corrigiertem Barometerstand und 25° gemessen wurde

$$= 0{,}024097 \text{ gr. N}$$
$$= 26{,}22\ \% \text{ N}$$

Berechnet für $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_3}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}$		Gefunden
Co	18,29 %	18,24 %
Cl	11,01 %	11,19 %
N	26,04 %	26,22 %

Anlässlich verschiedener Reinigungsversuche dieses Nitrates wurde folgende interessante Beobachtung gemacht. In concentrierter Salzsäure ist es langsam, aber ziemlich reichlich löslich, während eventuell beigemischtes 1 . 6 Dichlorodiäthylendiaminkobaltnitrat vollständig unlöslich ist. Aus dieser Lösung wird durch Quecksilberchlorid das entsprechende Doppelsalz der roten Reihe ausgefällt.

Auf der Löslichkeit des Nitrates in Salzsäure beruhend, gelang auch die Synthese des Kobaltchlorürdoppelsalzes der braunen Reihe.

Das fein zerriebene Nitrat wurde so lange mit concentrierter Salzsäure behandelt, bis sich nichts mehr löste, was ungefähr 20 Minuten dauerte. Diese Lösung versetzte man dann mit dem doppelten Gewicht des angewandten Nitrates von fein pulverisiertem Kobaltchlorür und erwärmte vorsichtig einige Augenblicke. Man liess erkalten und setzte ein gleiches Volumen absoluten Alkohols zu, worauf sich das grüne Doppelsalz, mit noch unverändertem Nitrat gemischt, ausschied. Dieses Gemisch wurde noch zweimal der gleichen Behandlung unterworfen und zuletzt nach der schon früher beschriebenen Methode gereinigt.

Bei der Analyse ergaben 0,1112 gr. Substanz

0,0721 gr. $CoSO_4$

= 0,02743 gr. Co

= 24,67 % Co.

Für $\left\{\left(Co\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)Cl\right\}_2 Co\,Cl_2$ berechnet sich

24,51 % Co.

Uebereinstimmend mit den früher beobachteten Eigenschaften zeigte dieses synthetisch dargestellte Präparat folgende Reactionen: in Wasser ist es sehr leicht mit rotbrauner Farbe löslich; Salzsäure bewirkt einen Farben-

umschlag nach grün; Salpetersäure fällt das braune Nitrat in glänzenden Kristallschuppen und mit Platinchlorwasserstoff bildet sich ein aus gelbbraunen, feinen Nadeln bestehender Niederschlag.

Es wurde auch untersucht, ob die schwach erwärmte salzsaure Lösung des Nitrates

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}$$

nicht mit einer stark salzsäurehaltigen Lösung von

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{Cl_2})\\ (\mathrm{H_2O})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)\mathrm{SO_4H}$$

in Reaction gebracht werden könne, in der Hoffnung, so zu dem Körper

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_4}\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)$$

zu gelangen; leider aber war das Resultat ein negatives. Dichlorodiaquodiamminkobaltibisulfat wurde zu $\mathrm{Co\,Cl_2}$ abgebaut, während das Tetramminsalz keine Veränderung erlitt.

Nachdem im Verlaufe der Arbeit eine Reihe von Salzen dargestellt worden sind, die Co und Cl in verschiedenen Verhältnissen enthalten, so

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)\quad\text{mit}\quad 2\,\mathrm{Co}:1\,\mathrm{Cl}$$

$$2\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}\,.\,\mathrm{Co\,Cl_2}\cdot\quad\text{mit}\quad 3\,\mathrm{Co}:4\,\mathrm{Cl}$$

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ (\mathrm{NO_2})_2\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right)\quad\text{mit}\quad 2\,\mathrm{Co}:3\,\mathrm{Cl}$$

so schien es auch interessant, das Salz

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\cdot\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NO_2})_4\\ (\mathrm{NH_3})_2\end{matrix}\right),$$

in dem das Verhältnis von Co : Cl 1 : 1 ist, zu synthetisieren.

3,1 gr. Tetranitritodiamminkobaltikalium wurden in 200 cc. H_2O von 50° gelöst und mit einer Lösung von 2,86 gr. 1.6 Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid in 50 cc. Wasser versetzt. Nach wenigen Augenblicken begann sich obiges Salz in prachtvollen, gelbgrünen Kristallschuppen, die in Wasser beinahe unlöslich sind, abzuscheiden.

Die Analyse des exsiccatortrockenen Produktes ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1032 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit conc. H_2SO_4

0,0612 gr. $CoSO_4$
= 0,02328 gr. Co
= 22,56 % Co.

0,1006 gr. Substanz lieferten bei 746 mm und 15° 23,3 cc. N

= 0,02672 gr. N
= 26,56 % N.

Berechnet auf $\left(Co \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ en_2 \end{smallmatrix}\right)$ $\left(Co \begin{smallmatrix} (NO_2)_4 \\ (NH_3)_2 \end{smallmatrix}\right)$		Gefunden
Co	22,39 %	22,56 %
N	26,57 %	26,56 %

Anhang.

Versuche zur Darstellung von 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalzen.

Da man zu den synthetischen Versuchen grösserer Mengen 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze bedurfte, so wurde nach einer rationellen Darstellungsmethode derselben gesucht.

In Nachfolgendem sei eine kurze Beschreibung der betreffenden Versuche gegeben.

Rührt man eine concentrierte, wässerige Lösung von säurefreiem 1.6 Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid mit einer Stange von Natriumnitrit, so schlägt die anfangs grüne Farbe allmählich nach rot um, und nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem dicken, aus scharlachroten Kristallen bestehenden, Brei. Die Untersuchung dieses Körpers wurde von anderer Seite ausgeführt; soviel aber möge erwähnt sein, dass er das Nitrit einer isomeren Chloronitritodiäthylendiaminreihe vorstellt. Rührt man nun weiter mit Natriumnitrit, bis die Masse eine rein gelbe Farbe angenommen hat, versetzt mit Salpetersäure bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, saugt ab und kristallisiert aus heissem Wasser um, so ergiebt sich eine beinahe quantitative Ausbeute von 1 . 2 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat. Die Ausführung eines gleichen Versuches bei Wasserbadtemperatur ergab dasselbe Resultat.

In sehr eigentümlicher Weise verläuft die Einwirkung von Natriumnitrit auf das von Jörgensen dargestellte Chloropentammin

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NH_3}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}.$$

Behandelt man nämlich in gleicher Weise die concentrierte Lösung desselben mit einer Stange von Natriumnitrit, so erfolgt unter Gelbfärbung der Lösung und Auftreten starken Ammoniakgeruches eine Ausscheidung von 1 . 2 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrit.

Dieser auffallend leichte Austritt des coordinierten Ammoniakmoleküls ist sehr eigentümlich, und es scheint, dass ein ähnlicher Fall bis jetzt noch nicht beobachtet wurde.

Als zur Darstellung von 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat geeignet, erwies sich folgende Methode:

40 gr. vollständig säurefreies

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}1\,.\,\mathrm{Cl}\\ 6\,.\,\mathrm{Cl}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl}$$

werden mit 65 gr. Silbernitrit[1]) möglichst innig vermischt und dann mit wenig Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerührt. Nachdem die grüne Farbe des 1 . 6 Dichlorosalzes vollständig verschwunden ist, wird noch 10 Minuten auf dem Wasserbade gerührt, mit 100 cc. Wasser versetzt, nochmals erwärmt und heiss abgesaugt. Der Chlorsilberniederschlag wird nochmals mit 100 cc. Wasser ausgekocht, abgesaugt, die vereinigten Filtrate auf die Hälfte eingedampft und nach Abkühlen auf ungefähr 50° mit Salpetersäure gefällt. Der sich bildende Niederschlag besteht aus einem Gemisch von 1 . 2 und 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat, dem wahrscheinlich noch ein weiteres Isomeres beigemengt ist.

[1]) Dargestellt nach V. Meyer An. 171. 23.

Behufs Trennung derselben kristallisiert man aus ungefähr 1 l heissem Wasser. Zuerst scheiden sich braune Prismen des 1 . 2 Dinitritonitrates ab; bald aber entstehen quadratische Tafeln des 1 . 6 Isomeren. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so schüttet man die Lösung von den bereits gebildeten Kristallen ab, erwärmt nochmals und lässt langsam erkalten. Die sich nun bildenden Kristalle sind meist gut ausgebildet, so dass sie leicht mechanisch getrennt werden können. Durch Eingen der Laugen können auf gleiche Weise noch weitere Fraktionen erhalten werden.

Bei zwei Versuchen konnten geringe Menge eines Salzes abgeschieden werden, das dem 1 . 2 Isomeren sehr ähnlich ist und sich von demselben nur durch eine etwas veränderte Kristallform unterscheidet. Auch bei mehrmaligem Kristallisieren bleibt diese erhalten, und es scheint, dass es ein weiteres isomeres Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat ist.

Aus den Mutterlaugen erhielt man ebenfalls zu verschiedenen Malen ein dem 1 . 6 Nitrat sehr ähnliches Produkt, das durch seine etwas rötlichere Farbe, seinen grössern Glanz und seine Durchsichtigkeit von jenem unterschieden ist. Ob aber dasselbe wirklich als Isomeres angesprochen werden darf, konnte der geringen vorhandenen Menge wegen, nicht entschieden werden.

Die bei verschiedenen Versuchen erzielten Ausbeuten an 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat waren:

Angewandtes $\left(\begin{matrix}1.Cl\\Co\ 6.Cl\\en_2\end{matrix}\right)Cl$	Ausbeute an $\left(\begin{matrix}1.NO_2\\Co\ 6.NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3$	Angewandtes $\left(\begin{matrix}1.Cl\\Co\ 6.Cl\\en_2\end{matrix}\right)Cl$	Ausbeute an $\left(\begin{matrix}1.NO_2\\Co\ 6.NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3$
1.) 7 gr.	3,1 gr.	4.) 65 gr.	33 gr.
2.) 30 „	15,8 „	5.) 27 „	14,1 „
3.) 40 „	21,5 „		

Es lag nun nahe, auch das Verhalten von 1.2 Dichlorodiäthylendiaminkobaldchlorid gegenüber $AgNO_2$ zu untersuchen. Bei einem, nach der gleichen Methode ausgeführten Versuche mit 5 gr.

$$\left(Co \begin{matrix} 1.Cl \\ 2.Cl \\ en_2 \end{matrix}\right) Cl,$$

wurden nur 0,2 gr. 1.6 Dinitritonitrat isoliert; während die Ausbeute an 1.2 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat 4,1 gr. betrug.

Behandelte man hingegen das aus dem Kobaltchlorürdoppelsalz ausgeschiedene braune Nitrat

$$\left(Co \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \\ en_2 \end{matrix}\right) NO_3$$

auf gleiche Weise mit Silbernitrit, so erhielt man 1.6. Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat in beinahe quantitativer Ausbeute.

5 gr. braunes

$$\left(Co \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \\ en_2 \end{matrix}\right) NO_3$$

lieferten 4,5 gr.

$$\left(Co \begin{matrix} 1.NO_2 \\ 6.NO_2 \\ en_2 \end{matrix}\right) NO^3,$$

während die 1.2 Modifikation nicht beobachtet wurde.

Einwirkung von Salpetersäure auf 1.6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass gemässigte Einwirkung von Salzsäure im 1.6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltrest nur eine NO_2 Gruppe durch Chlor ersetzt, so war es von Interesse, auch die Wirkung der Salpetersäure zu studieren, und es ergab sich dabei ein vollständig analoges Verhalten.

Saures Nitritonitratodiäthylendiaminkobaltnitrat.

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{NO_3}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}\,.\,\mathrm{H\,NO_3}.$$

3,7 gr. fein gepulvertes 1 . 6 Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat wurden in 20 gr. concentrierter Salpetersäure unter vorsichtigem Erwärmen gelöst, wobei sich salpetrige Säure entwickelte. Beim langsamen Erkalten der Lösung schieden sich kleine Kristalle ab, die auf Ton gebracht und so lange über Natronkalk gehalten wurden, bis jeder Geruch von salpetriger Säure verschwunden war. Die davon ausgeführten Analysen lieferten auf die Formel

$$\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{NO_3}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}\,.\,\mathrm{H\,NO_3}$$

stimmende Resultate.

0,1005 gr. Substanz gaben beim Abrauchen mit conc. H_2SO_4

= 0,0374 gr. $CoSO_4$
= 0,01423 gr. Co
= 14,16 % Co.

0,1100 gr. Substanz lieferten 26,4 cc. N gemessen bei 726 mm und 12 °

= 0,02985 gr. N.
= 27,14 %.

Berechnet für $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{NO_3}\\ \mathrm{NO_2}\\ \mathrm{en_2}\end{matrix}\right)\mathrm{NO_3}\,.\,\mathrm{H\,NO_3}$		Gefunden
N	27,18 %	27.14 %
Co	14,32 %	14,16 %

Dieses saure Nitrat bildet kleine, rotbraune Kristalle, die in Wasser unlöslich sind, in Berührung mit demselben undurchsichtig werden und eine hellrotbraune Farbe annehmen. Dieser Farbenwechsel ist bedingt durch

den Verlust des einen Moleküls Salpetersäure. Dasselbe kann auch durch Erhitzen auf 100° ausgetrieben werden.

0,2546 gr. Substanz erlitten beim Erhitzen auf 100° bis zum konstanten Gewicht einen Verlust von

0,0394 gr.
= 15,47 % HNO_3
Berechnet 15,29 % HNO_3

Eine Kobaltbestimmung des auf diese Weise erhaltenen neutralen Salzes ergab:

0,1567 gr. Substanz gaben beim Abrauchen mit conc. H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht

0,0690 gr. $CoSO_4$
= 0,02625 gr. Co
= 16,75 % Co.

Für $\left(Co \begin{matrix} NO_3 \\ NO_2 \\ en_2 \end{matrix}\right) NO_3$ berechnet sich

16,90 % Co.